DAS ACETOVANILLON

UND SEINE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

ZUGLEICH MIT DEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN AM 28. JUNI 1890

VON

ERICH NEITZEL

AUS FALKENBURG.

OPPONENTEN:

Herr Dr. phil. EMIL ROSENTHAL.
Herr Dr. phil. ROBERT WEGNER.
Herr cand. chem. BERTHOLD SCHWARZ.

BERLIN, 1890.

DRUCK VON THORMANN & GOETSCH,

SW., BESSELSTRASSE 17.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0203

Seinem

lieben Bruder Hermann

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Das Eugenol.

I.

Verbreitung, Geschichtliches.

Das Eugenol ist der sauerstoffhaltige Bestandteil mehrerer ätherischer Oele, vor allem des Nelkenöls. In letzterem ist es zu ungefähr 90 % neben einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$*) enthalten. Nelkenöl hinwiederum findet sich in den Gewürznelken bis zu 20% vor und lässt sich auch aus den Blättern von Caryophyllus aromaticus durch Destillation mit Wasserdämpfen gewinnen.

Wöhler entdeckte im Jahre 1842**) das Eugenol im ätherischen Oel der Rinde von Canella alba, Stenhouse***) in dem von Ceylon importierten Zimmetblätteröl neben verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Von Oeser†) wurde es neben dem Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{14}$ im Pimentöl, welches durch Destillation der unreifen Früchte von Myrtus Pimenta vulgaris mit Wasserdämpfen gewonnen wird, von Eykmann††) in dem ätherischen Oel von Illicium religiosum vorgefunden. Liebreich und Tiemann haben es nach einer privaten Mitteilung neuerdings im ätherischen Oel von Laurus Burmanni entdeckt.

Die chemische Natur des Eugenols wurde zuerst von Dumas erforscht, und zwar teilte er demselben die

*) Bonastre, Ettling A. 9, 68.
**) Ann. 47, 236.
***) Ann. 95, 103.
†) Ann. 131, 277.
††) R. 4, 33.

Formel $C^{40}H^{48}O^{10}$ zu. Seitdem aber Liebig*) die elementare Zusammensetzung des sauerstoffhaltigen Bestandteils des Nelkenöls, der sogenannten Nelken- oder Eugensäure, auf Grund der von Ettling**) und Böckmann***) ausgeführten Analysen durch die Formel $C^{10}H^{12}O^{2}$ ausgedrückt und ihr einen bestimmten Platz im System der chemischen Verbindungen angewiesen hatte, ist sie der Gegenstand der eingehendsten wissenschaftlichen Untersuchungen geworden.

In den Arbeiten von Brüning†), Cahours††) und Scheuch†††) wurde auf die phenolartige Natur der Eugensäure hingewiesen, weshalb ihr Cahours den Namen „Eugenol“ beilegte.

Das Eugenol, welches in reinem Zustande durch Zersetzen seiner Kaliumverbindung mit Säuren dargestellt werden kann, bildet ein farbloses, auf der Haut brennendes, gewürzhaft riechendes Oel vom Siedepunkte 247°. In seinen Reactionen verhält es sich wie ein Phenol. Das Wasserstoffatom in seiner freien Hydroxylgruppe lässt sich durch Metalle ersetzen und bildet Säure- und Alkyläther. In Berührung mit atmosphärischer Luft, ebenso beim Aufbewahren, färbt es sich braun; enthalten aber die Gefässe, in denen es sich befindet, Kohlensäure oder ein anderes indifferentes Gas, so kann man es lange farblos halten. Durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung blau gefärbt.

*) Handbuch der organischen Chemie 1843 S. 937.
**) Ann. 9, 68.
***) Ann. 27, 155.
†) Ann. 104, 202.
††) Ann. 108, 320.
†††) Ann. 125, 14.

II.

Konstitution des Eugenols.

Mehrere Forscher haben es sich zur Aufgabe gemacht, diese Frage, nämlich die Auffindung der dem Eugenol zukommenden Konstitution, zu lösen.

Nachdem schon vor einer Reihe von Jahren Derivate des Eugenols dargestellt waren, nahm Wassermann*) auf Veranlassung von Erlenmeyer die nähere Erforschung der Natur dieses Körpers auf; er suchte durch Abbau desselben zu schon bekannten Verbindungen zu gelangen, um von diesen aus Anhaltspunkte für den Wiederaufbau des Körpers zu gewinnen Das freie Eugenol zerfällt unter dem Einfluss oxydierender Agentien, weil sein Benzolkern gesprengt wird. Nach den Versuchen von Gräbe und Borgmann**) lässt sich dieser Kern konservieren, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe vorher durch Alkoholradikale ersetzt worden ist. Wassermann fand diese Angaben bestätigt. Er oxydierte das von Cahours***) früher dargestellte Aethyleugenol und bekam hierbei eine Aethoxymethoxybenzoësäure. Aus letzterer erhielt er durch Reduktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei 135°—140° Protocatechusäure; stieg die Temperatur bei dieser Reaktion auf 200°, so wurde diese Säure weiter in Kohlensäure und Brenzcatechin zerlegt.

Gräbe und Borgmann†) führten in ähnlicher Weise Methyleugenol in Veratrumsäure über.

---

*) Ann. 179, 375.
**) Ann. 158, 282.
***) Compt. rend 46, 220.
†) a. a. O.

Indes die endgültige Entscheidung der Frage, welche Plätze den substituierenden Gruppen im Molekül des Eugenols anzuweisen sind, blieb Tiemann und seinem Mitarbeiter Nagai*) vorbehalten. Auf die Erfahrung gestützt, dass sich die Acetyläther der aromatischen Verbindungen ohne Sprengung des Benzolkerns oxydieren lassen, auch leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen, nahmen sie den Acetyläther des Eugenols in Angriff. Das resultierende Produkt war Vanillinsäure.

Damit ist die Stellung der Methoxyl- und Hydroxylgruppe zur Kohlenstoffseitenkette gegeben: das Eugenol muss daher nach dem Schema

$$C^6H^3 \begin{cases} C^3H^5 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

zusammengesetzt sein.

Es bleibt nur noch übrig, die Struktur der Seitenkette zu erörtern.

Ausgehend vom Propylen kann man für das Eugenol drei verschiedene Auffassungen geltend machen. Es kann sein:

1) α substituiertes Propylen

$$\begin{matrix} CH^3O \\ HO \end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup CH^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

2) β substituiertes Propylen

$$\begin{matrix} CH^3O \\ HO \end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - CH = CH - CH^3$$

3) das Allylderivat

$$\begin{matrix} CH^3O \\ HO \end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - CH^2 - CH = CH^2$$

*) B. 9, 52a; 9, 419a.

Vertreter der Anschauung, derzufolge das Eugenol ein substituiertes Phenolpropylen sei, war früher Erlenmeyer, während Tiemann das Eugenol für ein Derivat des Allyls hält. Die neuere Zeit hat grösstenteils die von Tiemann gegebene Konstitution angenommen; auch Erlenmeyer hat sich zu ihr bekannt.

Wassermann erhielt durch Oxydation von Eugenol Kohlensäure und Essigsäure, durch Oxydation von Aethyleugenol Aethoxymethoxybenzoësäure und Essigsäure. Im ersten Falle bestimmte er die Mengen der bei der Oxydation gebildeten Kohlensäure und Essigsäure, im zweiten die der Essigsäure quantitativ. Er gelangte bei diesen Analysen zu Zahlen, welche in auffallender Uebereinstimmung zu den nach der Theorie der beiden Formeln berechneten Werten stehen:

$C^{10}H^{12}O^2 + 20\,O = C^2H^4O^2 + 8(CO^2) + 4(H^2O)$

$C^{12}H^{16}O^2 + 4\,O = C^{10}H^{12}O^4 + C^2H^4O^2$.

Er nahm an, dass der Aethylidenrest im Molekül des Eugenols vertreten sein müsse, weil sich dann die Bildung von Essigsäure leicht erklären lasse, und dies könne nur der Fall sein, wenn das Eugenol ein substituiertes Propylen sei.

Nun entsteht aber durch Oxydation des Aceteugenols ausser Vanillin und Vanillinsäure Homovanillinsäure*)

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2 - CO\,OH \\ OCH^3 \\ OH \end{cases} ;$$

in entsprechender Weise aus Methyleugenol Veratroylkarbonsäure**):

$$C^6H^3 \begin{cases} CO - COOH \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases} .$$

*) B. 10, 201. **) B. 11, 141a.

Um die Bildung von Homovanillinsäure unter Beibehaltung der obigen Ansicht zu rechtfertigen, wusste man sich in der Weise zu helfen, dass man ein sich an der Reaction beteiligendes Wassermolekül annahm, welches, nachdem es den Dienst einer molekularen Umlagerung versehen, wieder das Molekül verlasse und als Wasser austrete:

$$(C^7H^7O^2)CH = CH - CH^3$$
$$(C^7H^7O^2)\underline{CH - CH} - CO^2H$$
$$H \qquad H$$
$$O$$
$$(C^7H^7O^2)CH^2 - CO^2H$$

Die Erklärung der Reaction in diesem Sinne ist gekünstelt; sie ist aber sehr natürlich, wenn man vom Eugenol als einem Derivat des Allyls ausgeht:

$$(C^7H^7O^2)CH^2 - CH = CH^2$$
$$(C^7H^7O^2)CH^2\ CO\ OH$$

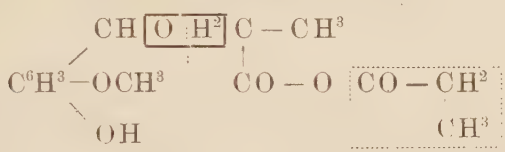
Deshalb ist Eugenol wahrscheinlich weder ein α- noch β-substituiertes Propylen. Den Beweis, dass man es nicht mit einem β Derivat des Propylens zu thun hat, haben Tiemann und Kraaz*) geliefert, indem sie nämlich das β Propylenprodukt, das sogenannte Isoeugenol, selbst auf synthetischem Wege darstellten.

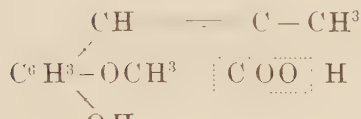
Lässt man Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Benzaldehyd einwirken, so vollzieht sich die Reaction in der Weise. dass das gemischte Anhydrid der Zimmetsäure und Essigsäure entsteht. Natürlich lassen sich auch homologe Säureanhydride und substituierte Benzaldehyde anwenden nach folgender Verallgemeinerung:

$$C^6H^5COH + CH^2RCOOCOR =$$
$$C^6H^5CH = CRCOOCOR + H^2O\ .$$

*) B. 15, 2060b

So erhielten Tiemann und Kraaz bei Anwendung von Vanillin, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat Propionhomoferulasäureanhydrid, welches sich durch verdünnte Kalilauge zu Propionsäure und Homoferulasäure verseifen lässt. Letztere lieferte nun bei der Destillation (1 T.) mit gebranntem Kalk (1 T.) ein Oel, dessen Geruch zwar an den des Eugenols erinnerte, aber doch deutlich davon zu unterscheiden war:





Die mit diesem Körper vorgenommenen Analysen und Oxydationen liessen keinen Zweifel, dass er mit dem Eugenol isomer sei, und es wurde ihm daher der Name „i-Eugenol“ zuerteilt.

Dass beide Verbindungen wirklich unterschieden sind, dafür sprechen drei Thatsachen:

1) die Verschiedenheit der Siedepunkte.
   Eugenol Sdp. 247°—249°,
   i-Eugenol Sdp. 258°—262°.
2) Die grosse Verschiedenheit in den Schmelzpunkten der Benzoyläther.

Benzoyleugenol Schmp. 69°—70°,
Benzoyl i-eugenol Schmp. 159°—160°.

3) Die grössere Löslichkeit des Benzoyl i-eugenols in Alkohol gegenüber dem Benzoyleugenol.

Dem i-Eugenol kann nur die Konstitution

$$(C^7H^7O^2) - CH = CH - CH^3$$

zukommen, seiner synthetischen Bildung gemäss Dem Eugenol bleibt daher die Formel:

$$(C^7H^7O^2)\,CH^2 - CH = CH^2 .$$

Beziehungen des Acetovanillons zum Eugenol.

Zu dem Eugenol und den erwähnten Oxydationsprodukten desselben in naher Beziehung steht ein Körper, das Acetovanillon, ein Keton, welches Professor Tiemann in einigen ihm von den Herren Haarmann und Reimer überlassenen harzigen Nebenprodukten aufgefunden hat. Herr Professor Tiemann hat mich mit der weiteren Untersuchung der Substanz betraut, über deren Ergebnisse ich in folgendem berichte.

Acetovanillon.

Ich habe mich bemüht,

I. die chemische Natur des mir übergebenen Körpers festzustellen,

II. denselben durch Darstellung von Derivaten weiter zu charakterisieren, und

III. synthetische Bildungsweisen der Substanz aufzufinden.

I.

Ermittelung der chemischen Natur des Acetovanillons.

A. Empirische Zusammensetzung.

Die zunächst durch Destillation im Kohlensäurestrom gereinigte Substanz wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisiert und zeigte alsdann einen konstanten Schmelzpunkt von 112°—113°.

Die Elementaranalyse derselben lieferte nachstehende Ergebnisse:

	Theorie:		Gefunden:				
	Mol.	%	I	II	III	IV	V
C^9	108	65,060	64,74	64,84	64,38	64,81	65,00
H^{10}	10	6,024	6,11	6,04	6,295	6,055	6,37
O^3	48	28,916					
	166	100,000					

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich als einfachster Ausdruck die Formel $C^9H^{10}O^3$. Die unter Zu-

grundelegung dieser Formel berechneten Werte stimmen, wie ersichtlich, mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen befriedigend überein.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob das Molekül des Körpers der Formel $C^9H^{10}O^3$ oder einem Vielfachen derselben entspricht, wurde seine Dampfdichte gemessen, und zwar nach der Victor Meyerschen Methode. Dem Siedepunkt des Acetovanillons, der bei 295° liegt, gemäss wurde Anthracen als Heizmittel verwandt.

Einer Bestimmung entsprach die Zahl 162, welche mit dem Molekül der einfachen Formel $C^9H^{10}O^3$ sich in nahe Uebereinstimmung bringen lässt.

Indes kann auf das Ergebnis dieser einen Untersuchung kein besonderer Wert gelegt werden, weil die Substanz langsam verdampft, und daher der Zeitpunkt sich nicht erkennen lässt, an welchem die vollständige Vergasung derselben eingetreten ist; auch lieferten die anderen Dampfdichtebestimmungen abweichende Zahlen. Deshalb musste ein anderer Weg eingeschlagen werden, um das Molekulargewicht zu ermitteln, und zwar besassen Herr Dr. Will und Herr Bredig die Freundlichkeit, die Grösse des Moleküls im Acetovanillon nach einer von genannten Herren ausgearbeiteten, kürzlich veröffentlichten Methode*) festzustellen.

Sie erhielten folgende Werte:

Theorie:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
166	144	165	157	156

*) B. 1889. S. 1091.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Formel nicht polymer, sondern einfach zu nehmen ist, ferner, da der Körper Aether und Salze bildet, dass er saure Eigenschaften besitzt und ein durch Metalle oder Radikale ersetzbares Wasserstoffatom enthält.

B. Relative Stellung der substituierenden Gruppen.

Um weitere Aufklärung über die Natur der zu untersuchenden Substanz zu erlangen, habe ich dieselbe der Kalischmelze unterworfen und konstatiert, dass dabei Protokatechusäure in erheblicher Menge gebildet wird.

Aus diesem Versuche folgt, dass in dem Molekül des neuen Körpers der Rest

$$C^6 H^3 \begin{cases} C\ (1) \\ O\ (3) \\ O\ (4) \end{cases} \text{ vorkommt.}$$

Die Substanz verhält sich nun, wie sich aus der Zusammensetzung der sich davon ableitenden Aether und Salze ergiebt, Metallen und Radikalen gegenüber wie eine einbasische Säure: es können deshalb nicht beide an den Benzolkern des obigen Restes gebundenen Sauerstoffatome sich in der Form von Hydroxyl vorfinden, sondern das eine derselben muss mit einem anderen Radikal als Wasserstoff verbunden sein.

Der Körper ist durch Kochen mit Alkalilauge nicht zu zerlegen, zeigt mithin durchaus nicht das Verhalten eines zusammengesetzten Aethers. Das fragliche Radikal kann demgemäss nicht ein Säurerest sein, sondern wird voraussichtlich in Form einer Alkyloxylgruppe vorkommen.

Da die zu untersuchende Substanz von einem Natur-

produkt herstammt, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass sich darin neben einer Hydroxylgruppe eine Methoxylgruppe vorfände, da andere Alkyloxylgruppen in natürlich vorkommenden Körpern bislang nicht beobachtet worden sind.

Es wurde deshalb das Zeiselsche Verfahren zur quantitativen

Bestimmung des Methyls in Oxymethylgruppen

eingeschlagen.

Dasselbe basiert auf der Eigenschaft sämtlicher Körper, welche Oxymethyl enthalten, beim Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure Jodmethyl abzuspalten.

Letzteres wird dampfförmig durch einen komplizierten Apparat in alkoholische Silbernitratlösung geleitet, aus der sich ein bis jetzt nur qualitativ von Zeisel untersuchter Niederschlag von Jodsilber und Silbernitrat abscheidet. Das aus diesem Gemenge durch verdünnte Salpetersäure in der Wärme abzutrennende Jodsilber, welches die Eigenschaft besitzt, durch Licht nicht verändert zu werden, wird nach den Bestimmungen der quantitativen Analyse weiter behandelt und zur Wägung gebracht.

Bezeichnet man das Gewicht des Jodsilbers mit p_2, das der zur Anwendung gelangten Substanz mit p, so ergiebt x die Prozente des im Oxymethyl der Verbindung enthaltenen Methyls:

$$x = \frac{3p \cdot p_2 \cdot 100}{47} .$$

a) Bestimmung von Methyl in $C^9H^{10}O^3$:

Theorie:	Gefunden:	
% CH^3	I.	II.
9,036 %	7,81 %	8,04 %

In gleicher Weise habe ich Methyl in dem weiter unten beschriebenen Methyläther der neuen Verbindung bestimmt und dabei folgende Zahlen erhalten:

b) Bestimmung von Methyl in $C^9H^9O^3 - CH^3$:

Theorie:	Gefunden:
% CH^3	
16,66 %	14,33 %

Um die Anwendbarkeit der Methode zu kontrollieren, waren vorher Bestimmungen mit Anisol $C^6H^5 - O - CH^3$ ausgeführt worden; im Durchschnitt wurde mindestens ein Prozent Methyl zu wenig gefunden, welcher Verlust in der komplizierten Zusammensetzung des Apparates seinen Grund haben mag.

Oxydation mit Chamäleonlösung.

Unter der Einwirkung von Kaliumpermanganat wird der neue Körper vollständig zerstört; dagegen liefert sein Methyläther bei der Oxydation mit Chamäleonlösung Veratrumsäure. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

Der Methyläther, in einer genügenden Menge Wassers gelöst, wurde mit der zur Oxydation in alkalischer Lösung erforderlichen Menge übermangansauren Kalis (je 1 gr in 100 gr Wasser) auf dem Wasserbade all-

mählich oxydiert. Aus der vom Mangansuperoxydhydrat kolierten, eingedampften Lösung schieden sich nach dem Ansäuern gelblich gefärbte Krystallschuppen ab. Dieselben wurden zur Reinigung mit gefälltem Calciumkarbonat gekocht, die heisse, vom überschüssigen Karbonat befreite Lösung des Calciumsalzes mit Tierkohle entfärbt, heiss filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es krystallisierten beim Erkalten flimmernde Schuppen heraus, deren Schmelzpunkt mit dem der Veratrumsäure übereinstimmt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Theorie:		Gefunden:
	Mol.	%	%
C^9	108	59,33	59,31
H^{10}	10	5,49	5,62
O^4	64	35,18	
	182	100,00	

Das Acetylderivat des Acetovanillons liefert bei der Aboxydation mit Chamäleonlösung kleine Mengen von Vanillinsäure, welche durch den Schmelzpunkt charakterisiert wurde.

Aus den Resultaten der nach Zeisel ausgeführten Methylbestimmung und den Ergebnissen der Oxydationsversuche geht mit Bestimmtheit hervor, dass im Molekül des Acetovanillons der Rest

$$C^6H^3 \begin{cases} C & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

vorkommt.

Subtrahiert man nun die Anzahl der Atome in den bis jetzt mit Sicherheit festgestellten Gruppen

a) im Benzolrest C^6H^3

b) im Hydroxyl $HO-$

c) im Oxymethyl CH^3O-

$C^7H^7O^2-$

von den Atomen der empirischen Formel $C^9H^{10}O^3$

$-\ C^7H^7O^2$

so bleibt für die Seitenkette der Komplex C^2H^3O übrig.

C. Struktur der Seitenkette C^2H^3O.

Für die Zusammensetzung der Seitenkette $-C^2H^3O$ müssen drei denkbare Bindungsformen in Betracht gezogen werden.

Danach kann die Verbindung sein:

1) ein substituiertes Aethylenoxyd

$C^7H^7O^2-CH-CH^2$
\ /
O

2) das Aldehyd

$$C^7H^7O^2-CH^2-CHO$$

3) das Keton

$$C^7H^7O^2-CO-CH^3\ .$$

Die erste Eventualität ist auszuschliessen, denn der Körper besitzt eine entschieden aldehyd- oder ketonartige Natur. Dafür sprechen sowohl die Bildung eines Oxims, wie auch diejenige eines Hydrazinderivats.

Wäre der Körper nun ein Aldehyd, so müsste er das bis jetzt noch nicht dargestellte Homovanillin

$$C^7H^7O^2-CH^2-CHO$$

sein Aber auch die Auffassung der Konstitution als die eines Aldehydes muss fallen gelassen werden, weil nämlich der Körper auf synthetischem Wege, wie später dargethan werden wird, durch Destillation von essigsaurem Calcium mit vanillinsaurem Calcium erhalten werden kann. Vermittelst dieser Synthese lassen sich nur Methylketone gewinnen. Der Körper muss daher

$$C^6H^3 \begin{cases} COCH^3 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

zusammengesetzt sein; ihm wurde der Name „Acetovanillon“ zuerteilt.

II.

Das Acetovanillon und seine Derivate.

A.

Acetovanillon.

$C^9\ H^{10}\ O^3$

$$C^6 H^3 \begin{cases} COCH^3 \\ OH \\ OCH^3 \end{cases}$$

In reinem Zustande bildet das Acetovanillon einen aus weissen Krystallen bestehenden Körper. Seine Reindarstellung wird in folgender Weise vorgenommen.

Nachdem das rohe Acetovanillon von den ihm anhaftenden Verunreinigungen durch fraktionierte Destillation im Kohlensäurestrom und mehrmalige Krystallisation aus Benzol befreit ist, erhält man es in Gestalt einer schwach rosa gefärbten Krystallmasse. Leitet man durch die Lösung der letzteren in Natronlauge Kohlensäure in genügender Menge, so werden beim Ausschütteln mit Aether alle färbenden Beimengungen von der wässrigen Lösung des entstandenen Natriumbikarbonats zurückbehalten, während das reine Keton nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung in vollständig farblosem Zustande auskrystallisiert.

Der Körper schmilzt bei 112°—113°; er siedet unzersetzt bei 295°—300°, unter einem Drucke von 15—20 mm bei 233°—235°; auch lässt er sich beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Sandbade zwischen zwei Uhrgläsern sublimieren. — Die Substanz krystallisiert aus Benzol, Chloroform, Alkohol und Wasser. 100 Teile

Alkohol nehmen bei 9° 7,66 Teile Acetovanillon, 200 Teile Wasser bei gewöhnlicher Temperatnr einen Teil auf; dagegen ist das Keton in Lygroïn nahezu unlöslich, weshalb es dadurch aus seinen Lösungen in Benzol, Alkohol und Chloroform gefällt wird. In Alkalilauge ist es leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Geringe Mengen der Substanz sind daran leicht zu erkennen, dass sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sich in Gestalt von runden, strahlenförmig durchzogenen Flecken an die Gefässwände absetzen.

Weder kochende wässrige noch alkoholische Kalilauge wirkt darauf ein; ebensowenig wird es beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder beim Behandeln mit kalter konzentrierter Jodwasserstoffsäure verändert.

Von unterchloriger Säure wird das Acetovanillon in wässriger Lösung schon in der Kälte angegriffen; es bildet sich bei dieser Reaktion ein gelblich gefärbtes krystallinisches Produkt.

Wird zu seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff Brom, in ebendemselben Agens gelöst, in der Kälte zugesetzt, so krystallisiert ein schwach rötlich gefärbter Körper heraus, welcher aber beim Abfiltrieren oder Trocknen schon bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Bromwasserstoffsäure entwickelt.

Eisenchloridlösung bewirkt in der wässrigen Lösung des Ketons eine intensive Blaufärbung, welche aber bald, besonders beim Erwärmen der Lösung, in ein schmutziges Violett übergeht. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich dann ein gelblich gefärbtes Produkt ab.

Diese Reaktion ist ebenfalls dem Vanillin, aber nicht der Vanillinsäure eigen.

Mit Hydroxylamin vereinigt sich dasselbe zu einem Oxim, mit Phenylhydrazin bildet es ein Hydrazon.

Das Wasserstoffatom in der freien Hydroxylgruppe lässt sich gegen Metalle und Radikale austauschen. Es sollen zunächst die auf diesem Wege dargestellten Derivate besprochen werden.

B.

Phenolderivate.

1.

Salze.

$C^9 H^9 O^3 — M^I$

$(C^9 H^9 O^3)^2 = M^{II}$

Die Alkalisalze des Acetovanillons werden am besten erhalten, indem man zu der alkoholischen Lösung desselben die dem Aequivalent nicht ganz entsprechende Menge von Kalium- oder Natriumhydrat, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, zusetzt. Bei ein- bis zweitägigem Stehen krystallisiert das Salz in Gestalt einer Krystallmasse von faserigem Gefüge heraus; dasselbe lässt sich durch Waschen mit wasserfreiem Aether vom überschüssigen Acetovanillon befreien.

Die Alkalisalze haben die Eigenschaften der phenolartigen Salze; sie reagieren alkalisch und sind lose, sehr leicht zersetzliche Verbindungen. Das ist der Grund, weshalb bei der Analyse scharf stimmende Werte sehr selten erhalten werden.

Die beiden erwähnten Salze sind spezifisch sehr leicht.

Das Kupfersalz scheidet sich auf Zusatz von Kupfersulfatlösung zu der mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten, erwärmten Lösung des Ketons in Form eines gelblich-grünen Niederschlags aus. Nach dem Erkalten der Lösung werden wenige Tropfen verdünnter Essigsäure zugesetzt, um die etwa gebildeten basischen Verbindungen des Kupfers in neutrale überzuführen; alsdann wird der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen.

Auf diese Weise gereinigt, bildet das Kupfersalz ein amorphes, lockeres Pulver, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt.

Ausser den angeführten Metallverbindungen wurden ein Blei-, Quecksilber-, Baryum- und Calciumsalz dargestellt, deren Eigenschaften nichts Bemerkenswertes bieten.

In dem Kupfer-, Baryum-, Kalium- und Natriumsalz wurde der prozentische Gehalt an Metall durch die quantitative Analyse ermittelt, und zwar wurden die Alkalimetalle als Chloride, Baryum als Karbonat, Kupfer als Sulfur gewogen.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Salze von	Theorie	Gefunden
Ba	29,335 %	31,06 %
Cu	16,03 %	14,90 %
K	19,118 %	17,32 %
Na	12,23 %	12,71 %

2.

Aether.

a. Alkyläther.

Der Versuch, Alkyläther des Acetovanillons durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung desselben darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat; es wurden vermittelst dieser Methode nur rotgefärbte Produkte erhalten.

Indes lieferte die Alkylierung durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Kalium- oder Natriumsalz des Acetovanillons eine fast theoretische Ausbeute. So wurden aus 16 gr Acetovanillon bei einem Versuch 16,5 gr Acetoveratron gewonnen.

1. Acetoveratron.

$C^{10}H^{12}O^3$

$$C^6H^3 \begin{cases} COCH^3 \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$$

Ein Aequivalent Acetovanillon wird mit alkoholischem Natriumhydrat (durch Auflösung von der entsprechenden Gewichtsmenge Natrium in absolutem Methylalkohol erhalten) und mit überschüssigem Jodmethyl am langen Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr sechs Stunden hat sich die Umsetzung vollzogen. Die Beendigung derselben ist an dem gänzlichen Verschwinden des zu Anfang ausgeschiedenen Natriumsalzes ersichtlich.

Die klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit wird auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volums zur Verjagung von Jodmethyl und des grössten Teils von Methylalkohol eingedampft. Nun wird mit Wasser verdünnt und mit

Aether mehrmals ausgeschüttelt, die vereinigte ätherische Lösung eingeengt, mit ziemlich konzentrierter Kalilauge geschüttelt und auf diese Weise von etwa unveränderter Substanz und anderen Beimengungen befreit. Der Aetherauszug wird dann auf ein kleines Volumen eingedampft und hinterlässt nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers ein Oel, welches in der Kälte erstarrt.

Die Krystallmasse wird auf einem Filter mit wenig Aether gewaschen, auf Fliesspapier zum Trocknen ausgebreitet und hiernach in heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von starker Kalilauge entsteht eine milchige Trübung, und es setzt sich das Acetoveratron bei längerem Stehen der Flüssigkeit in Gestalt rhombenförmiger Krystalle ab.

Das Acetoveratron schmilzt bei 48°—49°, destilliert unzersetzt; sein Siedepunkt liegt (bei 15 mm Druck) etwa bei 207°. Es löst sich mit Leichtigkeit in Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Wasser und kann aus Chloroform auf Zusatz von Lygroïn krystallisiert erhalten werden. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkalilauge abgeschieden, weshalb sich diese Methode zu seiner Reindarstellung am besten empfiehlt.

Der Elementaranalyse unterworfen, lieferte der Körper folgende Werte:

	Theorie:		Gefunden:
	Mol	%	%
C^{10}	120	66,666	66,82
H^{12}	12	6,667	6,90
O^3	48	26,667	
	180	100,000	

2. Aethylacetovanillon.

$C^{11}H^{14}O^3$

$$C^6H^3 \begin{cases} COCH^3 \\ OCH^3 \\ OCH^2CH^3 \end{cases}$$

Der Bildung des Acetoveratrons analog wird der Aethyläther des Acetovanillons durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz desselben in alkoholischer Lösung bereitet.

Der Aethyläther schmilzt bei 76°—78°, krystallisiert aus vierzigprozentigem Alkohol und lässt sich in grossen, strahlenförmig gruppierten Nadeln erhalten, wenn man ihn im Dampfstrom löst und krystallisieren lässt.

Er löst sich, ebenso leicht wie das Acetoveratron, in Benzol und Chloroform — er wird hieraus durch Lygroïn gefällt —, ebenso in Alkohol, wird aber von Wasser nicht so leicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie:		Gefunden:	
	Mol.	%	I.	II.
C^{11}	132	68,041	67,62	68,26
H^{14}	14	7,216	7,52	7,00
O^3	48	24,743		
	194	100,000		

Acetovanillon und die soeben besprochenen Aether sind schwach aromatisch riechende Substanzen, welche mit Wasserdämpfen nicht merklich überdestillieren, un-

zersetzt sieden und mit Kupferoxyd schwer verbrennen. Sie bilden Ketoxime und Hydrazone.

b. Säureäther.

1. Acetylacetovanillon.

$$C^{11}H^{12}O^4$$

$$C^6H^3 \begin{cases} \diagup COCH^3 \\ -OCH^3 \\ \diagdown OCOCH^3 \end{cases}$$

Acetovanillon wird mehrere Stunden am Rückflusskühler im Paraffinbad mit Essigsäureanhydrid gekocht, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, dann das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, und diese Lösung zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids mehrere Tage mit Wasser stehen gelassen, die ätherische Lösung eine Viertelstunde lang mit stark verdünnter Natronlauge zur Aufnahme von Acetovanillon geschüttelt, abgehoben und nach den üblichen Regeln verdunstet.

Der Acetylkörper scheidet sich in grossen Tafeln ab. Dieselben werden ein wenig mit Aether gewaschen, auf Papier ausgebreitet und nach dem Verdunsten des Aethers in absolutem Alkohol aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Aether in grossen, oft 1 cm langen Nadeln aus.

Das Acetylacetovanillon schmilzt bei 57°—58° und krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser. Es hat grosse Neigung, sich in Acetovanillon und Essigsäure zu spalten, es genügt daher schon Erhitzen mit Wasser; noch schneller wird die Zersetzung durch Alkalien herbeigeführt. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung liefert es geringe Mengen von Vanillinsäure.

Elementaranalyse:

	Theorie:		Gefunden:
	Mol.	%	%
C^{11}	132	63,461	63,18
H^{12}	12	5,770	5,84
O^4	64	30,769	
	208	100,000	

2. Benzoylacetovanillon.

$$C^{16}H^{14}O^4$$

$$C^6H^3 \begin{cases} COCH^3 \\ OCH^3 \\ O-CO-C^6H^5 \end{cases}$$

Der Benzoyläther kann nach dem Baumannschen Verfahren dargestellt werden, indem man Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Acetovanillons einwirken lässt. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung, längere Zeit mit Natriumkarbonatlösung behandelt, um Benzoësäure und Benzoylchlorid zu binden, liefert nach dem Verdunsten des Aethers das Benzoylacetovanillon. Dasselbe muss indes, um die letzten Spuren des ihm noch anhaftenden Benzoylchlorids zu entfernen, mehrere Stunden einer Temperatur von 80°--85° ausgesetzt werden; darauf wird der Körper wiederum in Aether aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, abgehoben und nach dem Verdunsten des Aethers aus Benzol durch Lygroïn gefällt.

Das Benzoylacetovanillon schmilzt bei 106°, wird von Alkohol, Aether und Chloroform aufgenommen, löst

sich besonders leicht in kaltem Benzol und scheidet sich, wenn die Lösung mit Lygroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt wird, in Gestalt einer faserigen Krystallmasse ab, welche bald den ganzen Raum der Flüssigkeit einnimmt. In Wasser und Lygroïn ist die Substanz nahezu unlöslich.

Die Krystalle sind ausserordentlich leicht und lassen sich schwer zerreiben.

Elementaranalyse:

	Theorie:		Gefunden:
	Mol.	%	%
C^{16}	192	71,00	70.94
H^{14}	14	5,33	5.44
O^4	64	23.67	
	270	100,00	

Der Benzoyläther ist beständiger als der Acetyläther und verträgt eine kurze Behandlung mit Natronlauge.

c. Acetoprotokatechon.

$C^8 H^8 O^3$

$$C^6 H^3 \begin{cases} C^7 O C^7 H^3 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Die Alkyläther der Phenole lassen sich nur durch Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure unter gewöhnlichem Druck oder durch Einschliessen mit schwach rauchender Salzsäure bei 140°—150° zerlegen.

Letzteres Verfahren habe ich zur Entmethylierung

des Acetovanillons eingeschlagen, und zwar wandte ich je zwei Gramm zur Beschickung einer Röhre an. Natürlich war am Schlusse der Reaktion in den Röhren infolge des entstandenen Chlormethyls ein ziemlich starker Druck vorhanden. Die Ausbeute war indes eine geringe, da das Reaktionsprodukt grösstenteils verharzt war. — Der Inhalt der Röhren wird mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, derselbe verdunstet und das dunkel gefärbte Harz mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht und in dieser Lösung heiss filtriert; daraufhin wird das nunmehr gereinigte Produkt dem Wasser wieder durch Aether entzogen und aus Benzol auf Zusatz von Lygroïn zur Krystallisation gebracht. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens setzten sich zuletzt durchsichtige Krystalle an die Glaswände ab.

Das Acetoprotokatechon, welches zwei freie Hydroxylgruppen enthält, steht in seinen Eigenschaften dem Brenzkatechin sehr nahe. Es schmilzt bei 96^0-98^0, lässt sich beim vorsichtigen Erhitzen sublimieren und kann in durchsichtigen Krystallen erhalten werden, wenn man seine Lösung in Benzol oder Chloroform mit Lygroïn versetzt und längere Zeit stehen lässt. In Wasser löst es sich leicht; durch Alkalilauge wird diese Lösung schmutzig gefärbt. Es bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

Ich habe den Versuch gemacht, diesen Körper synthetisch nach Analogie der Arbeiten von Nencki und Sieber*) darzustellen und zu dem Zweck grössere Mengen

*) J. pr. 2,23, 147.

von Brenzkatechin mit Essigsäure und Chlorzink bei 145°—150° kondensiert. Ich bekam schliesslich ein weisses, krystallisiertes Produkt, dessen Schmelzpunkt nahe unter 100° liegt. Da aber bei ähnlichen Kondensationsversuchen, die ich angestellt habe, stets ein Teil der angewandten Substanz unverändert geblieben ist, so war ich auch in diesem Falle zu der gleichen Annahme gezwungen. Acetoprotokatechon und Brenzkatechin lassen sich nun auf gewöhnlichem Wege nicht trennen, da sie in allen Flüssigkeiten gleich löslich sind; und so habe ich die Identität des synthetisch erhaltenen Ketons mit Acetoprotokatechon nicht feststellen können.

C.

Ketonderivate.

Von dem Acetovanillon habe ich auch eine Anzahl von Ketonderivaten hergestellt.

a. Einwirkung von Natriumbisulfit.

Es ist mir nicht gelungen, in der Lösung von Acetovanillon durch Natriumbisulfit einen Niederschlag zu erzeugen. Dieses Verhalten hat das Acetovanillon mit den meisten hochmolekularen Ketonen gemeinsam; auch befördert wohl die freie Hydroxylgruppe die Löslichkeit der vielleicht in kleiner Menge gebildeten Doppelverbindung in Wasser.

b. Anaddition von Blausäure.

Die Anaddition von Cyanwasserstoffsäure habe ich auf zweierlei Weise versucht:

1) indem ich Salzsäure auf festes Cyankali und die ätherische Lösung des Acetovanillons einwirken liess,

2) durch Digestion der Lösung des Ketons in Aether mit nahezu wasserfreier Blausäure in verschlossenen Flaschen, welche im Wasserbad auf die Siedetemperatur des Wassers erwärmt wurden. — Das gleiche Verfahren wurde mit dem Methyl-, Aethyl- und Benzoyläther eingeschlagen. Die Versuche führten indes nicht zu dem gewünschten Ziel.

c. Acetovanillonphenylhydrazon.

$$C^{15}H^{16}N^{2}O^{2}$$

$$C^6H^3 \begin{cases} C(CH^3) = N - NHC^6H^5 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

$$(C^7H^7O^2)\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = O + H^2N \cdot NHC^6H^5$$

$$= (C^7H^7O^2)\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = N - NH - C^6H^5 + H^2O$$

Die heisse wässrige Lösung des Acetovanillons wird mit überschüssigem Phenylhydrazinchlorhydrat unter Zusatz von einem Drittel des Volums an Natriumacetatlösung gekocht. Es tritt sofort eine weisse Trübung ein; später setzt sich ein Oel zu Boden, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Es werden nun einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt behufs Entfernung freier Hydrazinbase. Nach einiger Zeit filtriert man die Krystallmasse ab und krystallisiert sie aus heissem Wasser um.

Das Acetovanillonphenylhydrazon bildet weisse, schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 125°; dieselben färben sich erst nach einiger Zeit gelblich. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich; man kann sie aus Wasser umkrystallisieren.

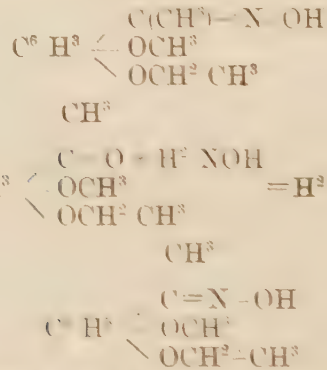
Ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie:		Gefunden:	
	Mol.	%	%	%
C^{15}	180	70,314	70,51	
H^{16}	16	6,25	6,3	
N^2	28	10,934		10,65
O^2	32	12,502		
	256	100,000		

Die Alkyläther des Acetovanillons liefern ebenfalls gut krystallisierende, in heissem Wasser allerdings schwerer lösliche Hydrazone von gelblicher Farbe.

d. Äthylacetovanillonoxim.

$$C^{11}H^{15}NO^3$$



Das Ketoxim des Äthylacetovanillons entsteht in folgender Weise:

Man löst den Äthyläther in verdünntem Alkohol, fügt einen Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumkarbonat hinzu und lässt einige Tage stehen.

Das Ketoxim scheidet sich dann in Gestalt schräger Prismen aus. Diese werden abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen; aus dem Filtrat fallen auf Zusatz von Wasser noch die letzten Mengen aus.

Die Verbindung bildet prismatische Krystalle von schneeweisser Farbe, deren Schmelzpunkt bei $116^0 - 118^0$ liegt. Sie ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser nahezu unlöslich und wird aus diesem Grunde durch Wasser aus ihrer alkoholischen Lösung gefällt. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Verbindung gelb.

Das Ketoxim des Acetoveratrons verhält sich dem beschriebenen Derivat sehr ähnlich; das des Acetovanillons vom Schmelzpunkt 95^0 ist in Wasser leichter löslich; es lässt sich aus Benzol umkrystallisieren.

Die Analyse des obigen Ketoxims ergab folgende Werte:

	Theorie:		Gefunden:	
	Mol.	%	%	%
C^{11}	132	63,157	62,962	
H^{15}	15	7.177	7,26	
N	14	6,699		6,721
O^3	48	22,967		
	209	100,000		

e. Reduktion durch Wasserstoff.

Vierprozentiges Natriumamalgam wirkt auf die erwärmte wässrige Lösung des Acetovanillons in der Weise ein, dass Wasserstoff in das Molekül aufge-

nommen wird. Nach Entfernung der harzigen Produkte erhält man ein Oel, welches bei längerem Stehen in der Kälte den halbfesten Zustand annimmt und sich aus Benzol krystallisieren lässt. — Ob man es hier mit dem sekundären Alkohol des Acetovanillons oder mit seinem Pinakon zu thun hat, ist von mir nicht näher untersucht.

D.

Dehydrodiacetovanillon.

$(C^9 H^9 O^3)^2$

Acetovanillon giebt in wässriger Lösung, ebenso wie Vanillin, mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaktion

Erhitzt man die Lösung längere Zeit, so tritt Verfärbung ein; man erhält nach dem Ansäuern einen schmutzig gelben Niederschlag, der sich leicht auf ein Filter bringen und mit Wasser auswaschen lässt.

Der auf diese Weise entstandene Körper ist ein Kondensationsprodukt des Acetovanillons und hat sich unter dem oxydierenden Einflusse des Eisenchlorids gebildet, indem zwei Molekülen des Ketons ein Wasserstoffmolekül entzogen worden ist.

$$\begin{array}{l} C^9 H^9 O^3 \\ | \\ H \\ H \\ | \\ C^9 H^9 O^3 \end{array} + O = \begin{array}{l} C^9 H^9 O^3 \\ | \\ | \\ | \\ C^9 H^9 O^3 \end{array} + H^2 O$$

Das Dehydrodiacetovanillon bildet ein weisses, krystallinisches Pulver mit genau den Eigenschaften des Dehydrodivanillins.*)

*) Ber. 14,743.

In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich und kann nur gereinigt werden, indem man es in Alkalilauge, von der es mit Leichtigkeit aufgenommen wird, löst, durch Tierkohle entfärbt und nach dem Filtrieren mit Säuren wieder ausfällt. Auch sein Schmelzpunkt liegt dem des Dehydrodivanillins nahe.

Folgende Zahlen ergaben sich bei der mit dem Körper vorgenommenen

Elementaranalyse:

	Theorie:		Gefunden:
	Mol.	%	%
C^{18}	216	65,454	65,62
H^{18}	18	5 455	5,63
O^{6}	96	29,091	
	330	100,000	

III.

Synthese des Acetovanillons.

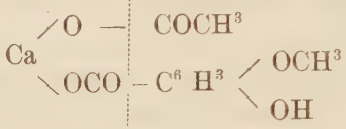
Um die früher erläuterte Konstitution des Acetovanillons zu kontrollieren, habe ich die Verbindung synthetisch dargestellt.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen führten folgende Wege zum Ziele.

A.

Die für Ketone geltende Synthese, welche trockene Destillation zweier Calciumsalze vorschreibt, wandte ich auf essigsaures und vanillinsaures Calcium an; das

resultierende Produkt sollte demnach das Methylketon der Vanilinsäure, also Acetovanillon, sein.

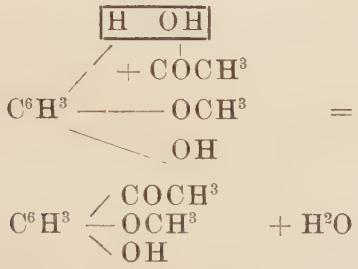


Zu dem Zwecke habe ich äquivalente Mengen von Vanillinsäure, Essigsäure und gefälltem Calciumkarbonat, der Formel ihres gemischten Calciumsalzes entsprechend, in der zur Lösung der Vanillinsäure erforderlichen Menge Wassers gekocht und die nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung heiss filtrierte, klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Die erhaltene Salzmasse wurde zerrieben und nur lufttrocken gemacht, damit sie noch eine Spur Feuchtigkeit zurückbehalte, und dann der trockenen Destillation unterworfen. — Diese Reaktion verläuft indes in keiner Weise glatt.

Das Destillat bestand, abgesehen vom Wasser, zum überwiegenden Teile aus Guajakol. Nachdem dieses durch Wasserdampf verjagt war, erhielt ich schliesslich eine Substanz, welche zuerst bei 80° schmolz, nach jedesmaliger Krystallisation aus Benzol und Lygroïn ihren Schmelzpunkt erhöhte, so dass derselbe zuletzt mit dem des Acetovanillons übereinstimmte; auch sonst zeigte das Produkt dieselben Eigenschaften. Leider war die mir zur Verfügung stehende Menge nicht ausreichend, um die Zusammensetzung auch durch eine Elementaranalyse zu prüfen, gleichwohl lassen die von mir beobachteten Eigenschaften keinen Zweifel, dass der synthetisch dargestellte Körper mit dem untersuchten Acetovanillon vollkommen identisch ist.

B.

Auch mit Guajakol, dem Monomethyläther des Brenzkatechins stellte ich Versuche zur synthetischen Bildung von Acetovanillon an und kondensierte jenes zu dem Zwecke mit Eisessig und Zinkchlorid.



Bei dieser Operation bildet sich vorzugsweise ein in ätherischer Lösung bläulich opalisierender Farbstoff, dessen letzte Mengen aber sich durch einige Tropfen Bleiessig niederschlagen lassen. Das gereinigte Produkt besteht aus einem festen Körper und einem Oel. Beide krystallisieren aus Wasser sowohl, wie aus Benzol mit Lygroïn gleichmässig wieder heraus; ich versuchte deshalb, die Trennung derselben durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern herbeizuführen und erhielt auch auf diesem Wege weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 107° bis 109°, konnte aber leider die Sublimation nicht zum zweiten Male ausführen, weil die Substanz nicht ausgereicht hätte; deshalb löste ich sie in Wasser und setzte Eisenchlorid zu. Die gewünschte, beim Acetovanillon beobachtete Blaufärbung trat ein; auch fiel auf Zusatz einer Säure, der Bildungsweise des Dehydrodiacetovanillons entsprechend, ein neuer Körper aus. Aus dem unreinen Produkt stellte ich ferner ein Hydrazon dar.

Durch Mitteilungen von Herrn Otto, welcher nach mir diese Kondensationsversuche zum Gebiet seiner wissenschaftlichen Bethätigung gemacht hat, erfahren diese meine Angaben Bestätigung.

Ebengenannter wandte grössere Mengen von Guajakol an und bekam die beiden von mir beschriebenen Körper; er trennte dieselben durch fraktionierte Destillation. Das Oel ging schon bei 175°, der feste Körper bei 285°—290° über. Der von letzterem genommene Schmelzpunkt lag bei 113°, ebenso wie der des Acetovanillons; auch den Siedepunkt fand er nur um wenige Grade niedriger. Es ist nicht ausser acht zu lassen, dass Herr Otto nur wenig Substanz hatte, und die Thermometerkugel sich nur teilweise im Dampf des überdestillierenden Körpers befand; deshalb erscheint der Minderbetrag des Siedepunktes um einige Grad fast als selbstverständlich.

Ich habe somit die Ueberzeugung, die mir gestellten Aufgaben in befriedigender Weise gelöst zu haben.

In erster Linie sage ich Herrn Professor Dr. Tiemann für das grosse Interesse, mit welchem er diese Untersuchungen geleitet und verfolgt hat, meinen ergebensten und aufrichtigsten Dank.

Auch Herrn Privatdozent Dr. Will und Herrn Bredig, sowie Herrn Otto danke ich geziemend an diesem Ort.

Thesen.

I.

Aus dem grossen Werte, der sich für die Geschwindigkeit der Gasmoleküle aus der kinetischen Gastheorie ergiebt, lässt sich kein Einwand gegen die Wahrscheinlichkeit dieser Theorie herleiten.

II.

Bei der Kondensation von Aceton zu Mesitylen entsteht Allylen als intermediäres Produkt.

III.

In der Rohzuckerindustrie verdient die Behandlung der Säfte mit schwefliger Säure vor der Filtration über Knochenkohle den Vorzug.

VITA.

Natus sum Ericus Neitzel Falkenburgii die XI a. Cal. Junias a. d. MDCCCLXV patre Godofredo et matre Ludovica e gente Messerschmidt; fidei addictus sum evangelicae.

Litterarum elementis imbutus puer tredecim annorum gymnasium Joachimicum Berolinense, anno post Dramburgiense, postremo gymnasium protestanticum Argentoratense frequentavi. Quo in oppido a. h. s. LXXXV maturitatis testimonium adeptus atque universitatis civibus adscriptus per duos annos rerum chemicarum naturaliumque studium sum persecutus. Auctumno a. h. s. LXXXVII Berolinum me contuli eidemque studio me dedidi per quinque semestria.

In disciplinis chemicis, physicis, philosophicis, mineralogicis, mathematicis docuerunt me viri illustrissimi doctissimi:

v. Hofmann, Tiemann, Rammelsberg, Kundt, Dilthey, Fittig, Bücking, Rose, Roth.

Quibus omnibus praeceptoribus optime de me meritis gratias ago quam maximas, praecipue praeclarissimo viro Tiemanno, qui in experimentis chemicis summa cum liberalitate atque humanitate me adiuvabat.